

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) DD (11) 239 530 A1

4(51) B 01 J 2/16  
B 01 J 37/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B.01 J / 278 827 5

(22) 22.07.85

(44) 01.10.86

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Grossmann, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Walkowski, Lothar, Dipl.-Phys.; Hippe, Lutz, Dr. Dipl.-Chem.; Bese-  
kau, Gudrun; Birke, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Ebert, Rolf, Dr. Dipl.-Ing.; Grunert, Lothar, Dr. Dipl.-Ök.; Fritsche,  
Herbert; Karl, Ruth, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Granulaterzeugung aus Katalysatorträgermaterialien im Wirbelgranulator

(57) Das Ziel der Erfindung ist eine technologisch und apparativ einfache verfahrenstechnische Lösung zur Herstellung von festem Katalysatorträgermaterial mit Mikroporenstruktur und einem definiertem Kornspektrum. Die Aufgabe, ein solches Verfahren zu entwickeln, wodurch in einem Verfahrensschritt aus Katalysatorträgermaterialien temperaturstabile Granulate erhalten werden, wird gelöst, indem einem tonerdehaltigen Träger mit 20 bis 75 % Feststoffgehalt eine Mineralsäure in einem Molverhältnis Säure zu  $Al_2O_3$  im Bereich von 0,01 bis 0,10 zugesetzt und anschließend durch granulierende Trocknung behandelt wird. Die Erfindung dient der Granulaterzeugung von Katalysatorträgern.

ISSN 0433-6461

3 Seiten



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 239 530 A1

4(51) B 01 J 2/16  
B 01 J 37/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B.01 J / 278 827 5	(22)	22.07.85	(44)	01.10.86
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD				
(72)	Grossmann, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Walkowski, Lothar, Dipl.-Phys.; Hippe, Lutz, Dr. Dipl.-Chem.; Bese- kau, Gudrun; Birke, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Ebert, Rolf, Dr. Dipl.-Ing.; Grunert, Lothar, Dr. Dipl.-Ök.; Fritsche, Herbert; Karl, Ruth, Dipl.-Ing., DD				
(54)	Verfahren zur Granulaterzeugung aus Katalysatorträgermaterialien im Wirbelgranulator				

(57) Das Ziel der Erfindung ist eine technologisch und apparativ einfache verfahrenstechnische Lösung zur Herstellung von festem Katalysatorträgermaterial mit Mikroporenstruktur und einem definiertem Kornspektrum. Die

Zur PS Nr. 239.530.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.

materialien  
s 75 %  
gesetzt und  
von

#### Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Granulaterzeugung aus Katalysatorträgermaterialien im Wirbelgranulator mit einstellbarem Kornband, dadurch gekennzeichnet, daß einem tonerhaltigen Katalysatorträger mit 20 bis 75% Feststoffgehalt eine Mineralsäure in einem Molverhältnis Säure zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich von 0,01 bis 0,10 zugesetzt den so vorbereiteten Katalysatorträger im Wirbelschichtgranulator einer granulierenden Trocknung unterworfen, in einem eng begrenzten, einstellbaren Kornband das Granulat aus dem Wirbelgranulator abgezogen und anschließend in bekannter Weise gegläht wird, wobei feste, runde Granulate mit Mikroporenstruktur erhalten werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mineralsäure Salpetersäure verwendet.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Tonerdehydrosol Salpetersäure in einem Molverhältnis  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich von 0,05 bis 0,075 zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Granulate im Kornbandbereich von 0,5 bis 5,0 mm erzeugt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Wirbelraumtemperatur im Bereich von 383 K bis 473 K granuliert wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Granalien nach der Glühung ein Porenvolumen im Bereich von 100 Å bis 500 Å unter  $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$  und ein Mikroporenvolumen im Bereich unter 100 Å größer  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$  aufweisen.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatorträgermaterial mit Mikroporenstruktur aus Katalysatorträgermaterialien, vorzugsweise aus Tonerdehydratschlückern, nach dem Wirbelschichtverfahren.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die Erzeugung von Granulaten aus Schlückern nach dem Wirbelschichtgranulativverfahren. Die dabei erzeugten Granalien zeichnen sich durch eine hohe Korndichte aus, die der vergleichbar ist, die nach dem Verfahren der Preßgranulation erzeugt worden ist. Das wäre nachteilig für ein Katalysatorträgermaterial, das eine bestimmte Mikroporenstruktur verlangt. Im WP 207 801 wird ein Verfahren zur Erzeugung von Granalien mit gezielt einstellbarer Porosität beschrieben, das darauf beruht, daß Kohlenstoffe durch Dispergierung eingebaut werden. Hierbei werden die Poren durch anschließende Kärborreduktion erzeugt. Nachteilig ist hierbei für die Erzeugung von Katalysatorträgermaterial, daß die Porenstruktur erst in einem zweistufigen Prozeß erzeugt werden kann und zusätzlich Material (Kohlenstoff) aufgewendet werden muß.

Nach WP 159 144 wurden zur Granulierung nichtbindiger keramischer Materialien Bindemittel, wie z. B. Polyvinylalkohol zugegeben, um den Granulierprozeß im Wirbelschichtgranulator zu ermöglichen. Nachteilig ist bei der Zugabe organischer Bindemittel bei Katalysatorträgermaterial ist nicht nur der zusätzliche Aufwand, sondern auch die mangelhafte Bindung des Materials im Temperaturbereich nach Austreibung der organischen Bindemittel bis zur Erzielung einer keramischen Bindung. In der OS 3248 504 wird ein Wirbelschichtgranulativverfahren zur Erzeugung gut benetzbarer Granulate an in Wasser oder organischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergierbaren Substanzen oder an Schmelzen dargelegt. Die dabei entstehenden großen porösen Partikel weisen den Nachteil auf, daß sie an der unteren Grenze des Kornbandes kompakter sind und eine dichte Oberfläche besitzen. Die Eigenschaften der durch dieses Verfahren erzeugten Granulate weisen keine Eignung als Katalysatorträgermaterial auf.

Bekannt sind auch Verfahren zur Herstellung sphärischer Formlinge, bei denen saure Tonerdehydrosole in Öl eingetropft und zur weiteren Härtung die Formlinge in eine neutralisierende z. B. ammoniakhaltige Lösung überführt werden (DE-OS 2546318, DE-OS 2908740). Nachteilig ist hierbei, daß durch zusätzliche nachfolgende technologische Schritte die sphärischen Formlinge zunächst von der Ammoniaklösung getrennt, gegebenenfalls gewaschen und anschließend getrocknet werden müssen und außerdem nur Formlinge in einem eng begrenzten Kornband herstellbar sind.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine technologisch und apparativ einfache verfahrenstechnische Lösung zur Herstellung von festem Katalysatorträgermaterial mit Mikroporenstruktur und einem definierten Kornspektrum.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Granulaterzeugung aus Katalysatorträgermaterialien im Wirbelgranulator zu entwickeln, wodurch in einem Verfahrensschritt aus Katalysatorträgermaterialien temperaturstabile feste Granulate mit gleichmäßiger Mikroporenstruktur erhalten werden. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß einem tonerhaltigen Katalysatorträger mit 20% bis 75% Feststoffgehalt eine Mineralsäure in einem Molverhältnis Säure zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich von 0,01 bis 0,10 zugesetzt, den so vorbereiteten Katalysatorträger im Wirbelschichtgranulator einer granulierenden Trocknung unterworfen, in einem eng begrenzten, einstellbaren Kornband das Granulat aus dem Wirbelgranulator abgezogen und anschließend in bekannter Weise gegläht wird, wobei feste, runde Granulate mit Mikroporenstruktur erhalten werden. Es ist günstig, als Mineralsäure Salpetersäure, vorzugsweise in einem Molverhältnis  $\text{HNO}_3$

zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich von 0,05 bis 0,075 zu verwenden. Es ist günstig, bei einer Wirbelraumtemperatur im Bereich von 383 K bis 473 K granulierend zu trocknen, und Granulate im Kornbandbereich von 0,5 bis 6,0 mm erzeugt werden, die nach der Glühung ein Porenvolumen im Bereich von 100 Å bis 500 Å unter  $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$  und ein Mikroporenvolumen im Bereich 100 Å größer  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$  aufweisen.

Es wurde gefunden, daß durch Initiierung der Gelbildung mittels Säure Eigenbindungskräfte im tonerhaltigen Trägermaterial aktiviert werden können, die in Verbindung mit der Verarbeitung des Tonerdehydratschlickers nach dem Prinzip der Wirbelschichtgranulierung ein Granulat ergeben, das überraschenderweise eine Mikroporenstruktur und eine Festigkeit aufweist, wie sie für Katalysatorprozesse notwendig ist. Bei Anwendung von Säuren (beispielsweise von Salpetersäure) gehen diese im nachfolgenden Glühprozeß unter Zersetzung in die Form der Ausgangspunkte über. Die flüchtigen Bestandteile werden abgetrieben, so daß keine störenden Bestandteile den Einsatz als Katalysatorträgermaterial behindern.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

Aus einem fein gemahlenden Tonerdehydrat wird erfindungsgemäß durch intensives Vermischen mit Wasser und anpeptisieren mit Salpetersäure (Molverhältnis  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von 0,05) im Temperaturbereich von 293 bis 298 K ein verspürbares Tonerdehydrosol mit einem Feststoffgehalt von 35 % hergestellt. Dieses Hydrosol wird auf eine Wirbelschicht, die sich in einem Wirbelschichtgranulierapparat mit klassierendem Austrag bekannter Bauart befindet und die durch ein heißes Wirbelmedium, in diesem Beispiel Luft, durchströmt wird, aufgesprüht, wobei eine Wirbelschichttemperatur von etwa 423 K eingehalten und die Austragsluft derart eingestellt wird, daß ein Kornspektrum vorwiegend im Bereich von 2,5 mm bis 4,0 mm erhalten wird. Es wird auf diese Weise ein Katalysatorträgermaterial A aus runden und festen Granalien erzeugt.

##### Beispiel 2

In diesem Beispiel wird ein kugelförmiger Katalysatorträger B im wesentlichen in der gleichen Weise hergestellt wie gemäß Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß die Austragsluft derart eingestellt wird, daß ein Kornspektrum vorwiegend im Bereich von 0,5 mm bis 1,0 mm erhalten wird.

##### Beispiel 3

Für einen Vergleichskatalysatorträger C wird ein Tonerdehydrosol gemäß Beispiel 1 hergestellt und in an sich bekannter Weise durch eine Vertropfungs Vorrichtung in eine mit Öl überschichtete Ammoniaklösung, die eine Temperatur von etwa 293 K aufweist, eingetropft. Nach einer Aushärtezeit von etwa 15 bis 30 Minuten werden die sphärischen Formlinge von der Ammoniaklösung getrennt und bei 393 K getrocknet.

##### Beispiel 4

Dieses Beispiel dient dem Vergleich der Porenstruktur und Festigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren zu einem in an sich bekannter Weise hergestellten sphärischen Trägermaterial. Alle drei Trägermaterialien wurden in gleicher Weise bei einer Temperatur von etwa 773 K 5 Stunden geglüht und einem Abriebtest derart unterzogen, daß eine Probemenge von 500 ml in einer rotierenden Abriehtrommel 15 Minuten mit einer Drehzahl von 60 U/min einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt wird. Danach wird die Probe mit einem Sieb mit Prüfsiebgewinde nach TGL 0-4188/01 mit 0,250 mm Maschenweite gesiebt und der durchgesiebte Anteil auf 0,1 g genau abgewogen. Der Abrieb wird dann in Gew.-% als das Hundertfache des Gewichts der Feinstoffe geteilt durch das Gewicht der Ausgangsprobenmenge bestimmt.

	Kat. A	Kat. B	Kat. C
Schüttgewicht (g/l)	690	680	650
Porenvolumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )			
100 Å	0,42	0,43	0,48
100-500 Å	0,03	0,05	0,13
500 Å	0,24	0,11	0,07
Abrieb (%)	0,6	Ø nicht bestimmbar	0,5

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Katalysatoren A und B trotz wesentlich voneinander abweichender Kornfraktionen eine gleiche Porenvolumenverteilung aufweisen, die im Vergleich zum Katalysator C jedoch einen signifikant höheren Anteil an Mikro- und Makroporen bei deutlicher Zurückdrängung des Mesoporenbereiches aufweisen.

Der Abriebtest zeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren auf einfache Weise sphärische Formlinge erhalten werden, die eine Festigkeit aufweisen, die für katalytische Prozesse gut geeignet und mit der vergleichbar ist, die mit dem technologisch aufwendigen Tropfkugelfahren erhalten wird, das bekannterweise sehr feste Formlinge liefert.